



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108164669 A

(43)申请公布日 2018.06.15

(21)申请号 201711441367.7

C08G 18/65(2006.01)

(22)申请日 2017.12.27

C08G 18/32(2006.01)

B29C 47/38(2006.01)

(71)申请人 河北邦泰氨纶科技有限公司

地址 071000 河北省保定市满城区中关村
科技园区丰台园保定满城分园建业路
66号

(72)发明人 郎增科 郎东辉 贾振兴 赵莉莉
习峥辉 杨帆 滑冰涛 韩风安
田克 任鹏 侯惊天 张钰琳

(74)专利代理机构 石家庄开言知识产权代理事
务所(普通合伙) 13127

代理人 赵俊娇

(51)Int.Cl.

C08G 18/08(2006.01)

C08G 18/66(2006.01)

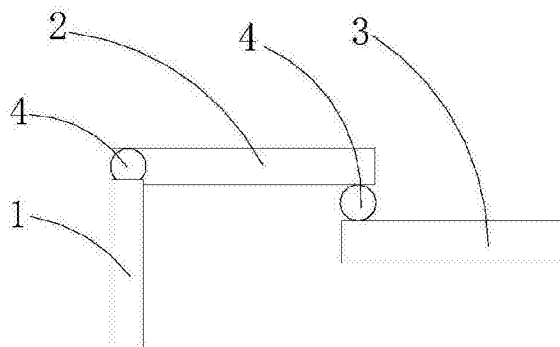
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

一种热塑性聚氨酯的生产工艺及其生产装置

(57)摘要

本发明公开了一种热塑性聚氨酯的生产工艺,该工艺采用三阶螺杆挤出机的挤出反应,将包括大分子多元醇、小分子扩链剂、异氰酸酯及助剂的原料组分,通过控制各原料组分的预处理及注入方式、各阶螺杆挤出机的反应条件,以制备热塑性聚氨酯。本发明的生产工艺有效控制、强化了合成反应,使制备的热塑性聚氨酯既可以兼顾高粘度、极少的凝胶点、及较低的YI值,又可以加快反应进程,减少熟化期,提高产量。本发明的生产装置借助三个螺杆挤出机按特定排布串联形成的三阶螺杆挤出机,能够有效调节反应速率和反应程度,提高粘度,避免凝胶点的产生,防止物料颜色变黄,最终实现对产品性能的控制,得到具备理想性能的热塑性聚氨酯。



1. 一种热塑性聚氨酯的生产工艺,其特征在于,包括以下步骤:

a、获取各原料组分;所述原料组分包括大分子多元醇、小分子扩链剂、异氰酸酯、及助剂;所述助剂包括抗氧剂、润滑剂、光稳定剂、催化剂、抗水解剂、抗静电剂、加工助剂、颜料、消光剂、防粘连剂、抗菌剂、阻燃剂中的至少一种;

b、采用三阶螺杆挤出机进行挤出反应工艺:

b1、分别对大分子多元醇、小分子扩链剂、异氰酸酯、部分助剂进行预处理,然后注入到第一阶螺杆挤出机内,在设定温度150~250℃、设定转速200~500rpm条件下进行挤出反应,将挤出物注入至第二阶螺杆挤出机;所述预处理方式选择以下方法中的一种;

b1-1、将大分子多元醇与助剂中熔点低于100℃的抗氧剂、润滑剂预混合,将混合体系预热至100~200℃;将小分子扩链剂预热至40~150℃;将异氰酸酯预热至40~100℃;然后将预热后的大分子多元醇混合体系、小分子扩链剂、异氰酸酯分别经由灌注机注入到第一阶螺杆挤出机内;

b1-2、将大分子多元醇与部分异氰酸酯制备成预聚物,将助剂中熔点低于100℃的抗氧剂、润滑剂加入到预聚物中,将预聚物混合体系预热至100~200℃;将小分子扩链剂预热至40~150℃;将剩余的异氰酸酯预热至40~100℃;然后将预热后的预聚物混合体系、小分子扩链剂、异氰酸酯分别经由灌注机注入到第一阶螺杆挤出机内;

b1-3、将大分子多元醇与助剂中熔点低于100℃的抗氧剂、润滑剂,以及小分子扩链剂预混合,将大分子多元醇混合体系预热至100~200℃;将异氰酸酯预热至40~100℃;然后将预热后的大分子多元醇混合体系、异氰酸酯分别经由灌注机注入到第一阶螺杆挤出机内;

b2、将助剂中的其它抗氧化剂、润滑剂,以及催化剂经注料口加入到第二阶螺杆挤出机内,与第一阶螺杆挤出机的挤出物在设定温度150~250℃、设定转速100~240rpm条件下进行挤出反应,将挤出物注入至第三阶螺杆挤出机;

b3、将原料组分中的其它助剂经注料口加入到第三阶螺杆挤出机内,与第二阶螺杆挤出机的挤出物在设定温度150~230℃、设定转速80~200rpm条件下完成挤出反应,得到的挤出物即为热塑性聚氨酯。

2. 根据权利要求1所述的热塑性聚氨酯的生产工艺,其特征在于:所述大分子多元醇包括聚酯型多元醇、聚醚型多元醇、聚烯烃型多元醇、聚碳酸酯型多元醇、聚丙烯酸酯型多元醇中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的热塑性聚氨酯的生产工艺,其特征在于:所述小分子扩链剂为分子量为40~400的端羟基二元醇。

4. 根据权利要求1所述的热塑性聚氨酯的生产工艺,其特征在于,所述异氰酸酯包括脂肪族异氰酸酯、脂环族异氰酸酯、芳香族异氰酸酯中的至少一种。

5. 一种热塑性聚氨酯的生产装置,其特征在于:包括由三个螺杆挤出机经连接器串联形成的三阶螺杆挤出机,所述第一阶螺杆挤出机和水平地面的夹角为0°~60°,所述第一阶螺杆挤出机和第二阶螺杆挤出机的夹角为90°,所述第二阶、第三阶螺杆挤出机和水平地面的夹角均是0°,所述第二阶螺杆挤出机和第三阶螺杆挤出机的夹角是0°~90°;所述第一阶、第二阶螺杆挤出机均采用双螺杆挤出机,所述第三阶螺杆挤出机采用双螺杆挤出机或单螺杆挤出机。

6. 根据权利要求5所述的热塑性聚氨酯的生产装置,其特征在于:所述第一阶、第二阶螺杆挤出机均采用平行同向啮合型双螺杆挤出机,并具备混合元件、剪切元件中的至少一种。

7. 根据权利要求5所述的热塑性聚氨酯的生产装置,其特征在于:所述第三阶螺杆挤出机采用平行型双螺杆挤出机。

8. 根据权利要求5所述的热塑性聚氨酯的生产装置,其特征在于:所述第一阶螺杆挤出机包含1~8段,所述第二阶螺杆挤出机包含5~10段,所述第三阶螺杆挤出机包含5~10段。

一种热塑性聚氨酯的生产工艺及其生产装置

技术领域

[0001] 本发明涉及热塑性聚氨酯材料技术领域,尤其涉及一种热塑性聚氨酯的生产工艺及其生产装置。

背景技术

[0002] 热塑性聚氨酯是分子链中含有氨基甲酸酯基团或氨酯脲基的一类大分子材料的统称,因其具备良好的耐磨性,耐高低温性,生物相容性,高韧性等优良特性,已经广泛的应用于生物医用材料、家具建材、电线电缆、航空航天、船舶制造、汽车、纺织服装、轨道交通等各行各业中。热塑性聚氨酯的加工方式可以分为挤出、注塑、流延、吹塑、涂覆等,但无论使用哪种加工对热塑性聚氨酯材料的可加工性能、凝胶点、颜色等方面都有比较高的要求。

[0003] 目前热塑性聚氨酯的生产方法主要有两种,第一种是反应釜法,第二种是挤出反应法。反应釜法容易控制反应速率和凝胶点,但该方法属于间歇性操作,只应用于某些特殊领域使用的热塑性聚氨酯的合成。挤出反应法属于连续性生产,无需溶剂,且具备操作灵活和控制简单的优势,其应用比较广泛,但挤出反应工艺存在一个技术难题,即得到的热塑性聚氨酯不能满足下游应用对凝胶点、颜色和高粘度的特殊需求。专利CN200710015771.8引入了一种后熟化措施,通过后熟化来强化反应程度,减少热塑性聚氨酯的熟化期,但该方法不能从根本上提高产品的凝胶点和颜色性能。

发明内容

[0004] 为解决现有技术存在的不足,本发明提供了一种热塑性聚氨酯的生产工艺,该工艺采用三阶螺杆挤出机,并通过控制各原料组分的预处理及注入方式、各阶螺杆挤出机的反应条件,来控制、强化反应,使制备的热塑性聚氨酯既具备较高的粘度,极少的凝胶点,较低的YI值,又可以加快反应进程,减少熟化期,提高产量。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供了一种热塑性聚氨酯的生产工艺,包括以下步骤:

[0006] a、获取各原料组分;所述原料组分包括大分子多元醇、小分子扩链剂、异氰酸酯、及助剂;所述助剂包括抗氧剂、润滑剂、光稳定剂、催化剂、抗水解剂、抗静电剂、加工助剂、颜料、消光剂、防粘连剂、抗菌剂、阻燃剂中的至少一种;

[0007] b、采用三阶螺杆挤出机进行挤出反应工艺:

[0008] b1、分别对大分子多元醇、小分子扩链剂、异氰酸酯、部分助剂进行预处理,然后注入到第一阶螺杆挤出机内,在设定温度150~250℃、设定转速200~500rpm条件下进行挤出反应,将挤出物注入至第二阶螺杆挤出机;所述预处理方式选择以下方法中的一种;

[0009] b1-1、将大分子多元醇与助剂中熔点低于100℃的抗氧剂、润滑剂预混合,将混合体系预热至100~200℃;将小分子扩链剂预热至40~150℃;将异氰酸酯预热至40~100℃;然后将预热后的大分子多元醇混合体系、小分子扩链剂、异氰酸酯分别经由灌注机注入到第一阶螺杆挤出机内;

[0010] b1-2、将大分子多元醇与部分异氰酸酯制备成预聚物,将助剂中熔点低于100℃的

抗氧剂、润滑剂加入到预聚物中,将预聚物混合体系预热至100~200℃;将小分子扩链剂预热至40~150℃;将剩余的异氰酸酯预热至40~100℃;然后将预热后的预聚物混合体系、小分子扩链剂、异氰酸酯分别经由灌注机注入到第一阶螺杆挤出机内;

[0011] b1-3、将大分子多元醇与助剂中熔点低于100℃的抗氧剂、润滑剂,以及小分子扩链剂预混合,将大分子多元醇混合体系预热至100~200℃;将异氰酸酯预热至40~100℃;然后将预热后的大分子多元醇混合体系、异氰酸酯分别经由灌注机注入到第一阶螺杆挤出机内;

[0012] b2、将助剂中的其它抗氧化剂、润滑剂,以及催化剂经注料口加入到第二阶螺杆挤出机内,与第一阶螺杆挤出机的挤出物在设定温度150~250℃、设定转速100~240rpm条件下进行挤出反应,将挤出物注入至第三阶螺杆挤出机;

[0013] b3、将原料组分中的其它助剂经注料口加入到第三阶螺杆挤出机内,与第二阶螺杆挤出机的挤出物在设定温度150~230℃、设定转速80~200rpm条件下完成挤出反应,得到的挤出物即为热塑性聚氨酯。

[0014] 本发明的热塑性聚氨酯生产工艺,利用三阶螺杆挤出机的挤出反应工艺,通过限定大分子多元醇、小分子扩链剂、及异氰酸酯的预处理条件,调整原料的反应活性,进而控制反应速率和凝胶点的产生,以影响终产品的颜色;通过限定大分子多元醇、小分子扩链剂、及异氰酸酯的注入方式,有效控制反应速率,并调整热塑性聚氨酯的大分子链结构;通过限定助剂的注入方式,高效发挥不同助剂的作用,避免助剂失效的同时,进一步调节分子链的结构。在限定各原料组分的预处理及注入方式前提下,再配合各阶螺杆挤出机的反应条件,以适应合成反应进程不同反应阶段需进行不同处理的要求,从而有效控制、强化反应,使制备的热塑性聚氨酯既兼顾高粘度、极少的凝胶点、较低的YI值,完成对产品性能的控制,得到具备理想性能的热塑性聚氨酯,又可以提高反应程度,减少熟化期,提高产量。

[0015] 作为对上述方案的限定,所述大分子多元醇包括聚酯型多元醇、聚醚型多元醇、聚烯烃型多元醇、聚碳酸酯型多元醇、聚丙烯酸酯型多元醇中的至少一种。

[0016] 聚酯型多元醇是制备热塑性聚氨酯最常用的一种多元醇,一般是由小分子二元酸,小分子二元醇反应制备得到,此外还有羟基脂肪酸或内酯自聚得到的聚酯型多元醇。选用的聚酯型多元醇分子量一般为600~6000,优选为800~4000,最优选为1000~3000。

[0017] 常用的小分子二元酸有1,4-丁二酸、1,6-己二酸、1,8-辛二酸、1,9-壬二酸、1,10-癸二酸、1,12-十二烷二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸等。常用的小分子二元醇有乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3,3-二甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,4-环己烷二甲醇等。常用的内酯有己内酯。

[0018] 聚醚型多元醇是制备热塑性聚氨酯的另一种常用多元醇,常用的聚醚型多元醇有聚环氧乙烷多元醇、聚环氧丙烷多元醇、聚四氢呋喃多元醇、聚环氧乙烷-环氧丙烷共聚多元醇、聚环氧乙烷四氢呋喃共聚多元醇、聚环氧丙烷四氢呋喃共聚多元醇。选用的聚醚型多元醇分子量一般为600~5000,优选为800~3000,最优选为1000~2000。

[0019] 聚烯烃型多元醇常用的有端羟基聚丁二烯型多元醇、端羟基丁二烯-丙烯腈共聚物、端羟基丁二烯-苯乙烯共聚物等。选用的聚烯烃型多元醇分子量一般为1000~5000,优

选为2000~4000。

[0020] 聚碳酸酯型多元醇是指分子主链中含有重复的碳酸酯基(—O—COO—)、而且链端为羟基(—OH)的一类聚合物,根据主链结构的不同可分为脂肪族、芳香族和混合型三大类,其中应用研究最多的是脂肪族聚碳酸酯二元醇。

[0021] 作为对上述方案的限定,所述小分子扩链剂为分子量为40~400的端羟基二元醇。

[0022] 常用的小分子扩链剂有甘油、三羟甲基丙烷等三元醇;乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3,3-二甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,4-环己烷二甲醇、对苯二酚二羟乙基醚、一缩二乙二醇,二缩三乙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇等二元醇;以及环己醇、环己甲醇、正丁醇、正丙醇、乙醇等一元醇。

[0023] 作为对上述方案的限定,所述异氰酸酯包括脂肪族异氰酸酯、脂环族异氰酸酯、芳香族异氰酸酯中的至少一种。

[0024] 常用的脂肪族异氰酸酯有1,4-丁烷二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、L-赖氨酸二异氰酸酯;常用的脂环族异氰酸酯有异佛尔酮二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1-甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯、1-甲基-2,6-环己烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯;常用的芳香族异氰酸酯有甲苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯等。

[0025] 制备热塑性聚氨酯常使用的助剂有抗氧剂、润滑剂、光稳定剂、催化剂、抗水解剂、抗静电剂、加工助剂、颜料、消光剂、防粘连剂、抗菌剂、阻燃剂等。

[0026] 其中,常用的抗氧剂有受阻酚类、受阻胺类、硫代酯类、亚磷酸酯类抗氧剂等。常用的润滑剂有脂肪酸类、脂肪酸酯类、脂肪酸酰胺类、脂肪酸盐类、蒙旦蜡类、环形对苯二甲酸丁二醇酯类、硅油类润滑剂等。常用的光稳定剂有受阻胺类、二苯甲酮类、苯丙三唑类、三嗪类润滑剂等。常用的催化剂有有机锡类、钛酸酯类、以及其他的金属盐类催化剂等。常用的抗水解剂有碳化二亚胺类、环氧类抗水解剂等。

[0027] 同时,本发明还提供了热塑性聚氨酯的生产装置,包括由三个螺杆挤出机经连接器串联形成的三阶螺杆挤出机,所述第一阶螺杆挤出机和水平地面的夹角为 0° ~ 60° ,所述第一阶螺杆挤出机和第二阶螺杆挤出机的夹角为 90° ,所述第二阶、第三阶螺杆挤出机和水平地面的夹角均是 0° ,所述第二阶螺杆挤出机和第三阶螺杆挤出机的夹角是 0° ~ 90° ;所述第一阶、第二阶螺杆挤出机均采用双螺杆挤出机,所述第三阶螺杆挤出机采用双螺杆挤出机或单螺杆挤出机。

[0028] 为使原料组分间的反应达到强化塑化、充分混合、节能的目的,本发明以三个螺杆挤出机按特定排布并串联形成的三阶螺杆挤出机作为反应装置,利用三阶螺杆挤出机来控制反应的前期、中期和后期,以适应热塑性聚氨酯合成反应过程需遵循的逐步聚合反应原理,配合随反应时间的增加,反应物分子量呈指数级增加,且在不同的反应阶段,合成反应体系具备截然不同的粘度体系的特性,实现有效调节反应速率和反应程度,提高粘度,避免凝胶点的产生,防止物料颜色变黄,加快反应进行,提高产量的目的。

[0029] 作为对上述方案的限定,所述第一阶、第二阶螺杆挤出机均采用平行同向啮合型双螺杆挤出机,并具备混合元件、剪切元件中的至少一种。

[0030] 作为对上述方案的限定,所述第三阶螺杆挤出机采用平行型双螺杆挤出机。此双螺杆挤出机可以是啮合型,也可是是非啮合型;可以是同向型,也可以是异向型。

[0031] 作为对上述方案的限定,所述第一阶螺杆挤出机包含1~8段,所述第二阶螺杆挤出机包含5~10段,所述第三阶螺杆挤出机包含5~10段。

[0032] 螺杆挤出机根据螺杆个数的不同可以分为单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、和多螺杆挤出机。双螺杆挤出机根据螺杆中是否存在啮合,分为啮合型双螺杆挤出机和非啮合型双螺杆挤出机。从螺杆旋转方向,双螺杆挤出机可以分为同向和异向旋转双螺杆挤出机。按两螺杆轴线的平行与否可将双螺杆分为平行双螺杆或锥形双螺杆挤出机。啮合型同向双螺杆挤出机的螺杆元件,可以包括输送元件、剪切元件和混合元件三种元件中的至少一种。

[0033] 综上所述,采用本发明的技术方案,获得的热塑性聚氨酯的生产工艺,利用三阶螺杆挤出机的挤出反应工艺,通过控制各原料组分的预处理及注入方式、各阶螺杆挤出机的反应条件,来控制、强化反应,使制备的热塑性聚氨酯既兼顾高粘度、极少的凝胶点、较低的YI值,又可以提高反应程度,减少后期熟化期,提高产量。本发明的生产装置借助三个螺杆挤出机按特定排布串联形成的三阶螺杆挤出机,有效控制反应的前期、中期和后期,有效调节反应速率和反应程度,提高粘度,避免凝胶点的产生,防止物料颜色变黄,最终实现对产品性能的控制,得到具备理想性能的热塑性聚氨酯。

附图说明

[0034] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0035] 图1是本发明实施例所述三阶螺杆挤出机结构示意图的主视图;

[0036] 图2是本发明实施例所述三阶螺杆挤出机结构示意图的俯视图;

[0037] 图3是本发明实施例所述三阶螺杆挤出机结构示意图的侧视图;

[0038] 图中:1、第一阶螺杆挤出机;2、第二阶螺杆挤出机;3、第三阶螺杆挤出机;4、连接器; α_1 、第一阶螺杆挤出机和地面的夹角; α_2 、第一阶螺杆挤出机和第二阶螺杆挤出机的夹角; α_3 、第二阶螺杆挤出机和第三阶螺杆挤出机的夹角。

具体实施方式

[0039] 下面将结合实施例,对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0040] 实施例

[0041] 本实施例涉及热塑性聚氨酯(TPU)的生产工艺及生产装置。

[0042] TPU的生产装置,包括由三个螺杆挤出机经连接器串联形成的三阶螺杆挤出机,第一阶、第二阶螺杆挤出机均采用双螺杆挤出机,第三阶螺杆挤出机采用双螺杆挤出机或单螺杆挤出机。如图1结合图2、图3所示,所述第一阶螺杆挤出机和水平地面的夹角为 $0^\circ \sim 60^\circ$,由于螺杆挤出机是一种柱子状的设备,当斜着放的时候会 and 地面有个夹角;所述第一阶螺杆挤出机和第二阶螺杆挤出机的夹角为 90° ,所述第二阶、第三阶螺杆挤出机和水平地面的夹角均是 0° ,所述第二阶螺杆挤出机和第三阶螺杆挤出机的夹角是 $0^\circ \sim 90^\circ$;

[0043] 该生产装置,具体结构上,所述第一阶螺杆挤出机采用平行同向啮合型双螺杆挤出机,具备混合元件、剪切元件中的至少一种,包含1~8段;所述第一阶螺杆挤出机采用平行同向啮合型双螺杆挤出机,具备混合元件、剪切元件中的至少一种,包含5~10段;所述第三阶螺杆挤出机采用平行型双螺杆挤出机,包含5~10段,可以是啮合型,也可以是非啮合型,可以是同向型,也可以是异向型。

[0044] 在上述生产装置中进行TPU的制备。

[0045] 实施例一

[0046] 一种注塑型TPU的制备,其生产工艺如下:

[0047] a、根据产品配方获取各原料组分,所述原料组分包括大分子多元醇、小分子扩链剂、异氰酸酯、及助剂;所述助剂包括抗氧剂、润滑剂、催化剂、抗水解剂,抗静电剂,颜料,消光剂,抗菌剂,阻燃剂;

[0048] b、采用三阶螺杆挤出机进行挤出反应工艺:

[0049] b1、将大分子多元醇与助剂中熔点低于100℃的抗氧剂、熔点低于100℃的润滑剂预混合,将混合体系预热至 $140 \pm 20^{\circ}\text{C}$;将小分子扩链剂预热至 $50 \pm 10^{\circ}\text{C}$;将异氰酸酯预热至 $60 \pm 20^{\circ}\text{C}$;然后将预热后的大分子多元醇混合体系、小分子扩链剂、异氰酸酯分别经由灌装机注入到包含3段的第一阶螺杆挤出机内;在设定温度150~200℃、设定转速300~400rpm条件下进行挤出反应,将挤出物注入至第二阶螺杆挤出机;

[0050] b2、将助剂中的其它抗氧化剂、润滑剂,以及催化剂经注料口加入到包含6段的第二阶螺杆挤出机内,与第一阶螺杆挤出机的挤出物在设定温度150~200℃、设定转速150~200rpm条件下进行挤出反应,将挤出物注入至第三阶螺杆挤出机;

[0051] b3、将原料组分中的其它助剂经注料口加入到包含10段的第三阶螺杆挤出机内,与第二阶螺杆挤出机的挤出物在设定温度150~200℃、设定转速150~200rpm条件下完成挤出反应,得到的挤出物即为注塑型TPU。

[0052] 对获得的注塑型TPU产品进行性能检测,涉及的性能涵义及检测方法如下:

[0053] 粒子YI:用于表征粒子的颜色,数值越大代表越黄,使用X-rite分光仪进行检测,称取约12g粒子,放入石英透明器皿中,选取反射模式测试。选取不同位置,测量3次取平均值。

[0054] 熔点:采用升温法测试,称取颗粒1.5g加入岛津毛细流变仪加热炉中,初始温度设定为30℃,升温速率设定为 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$,取流出温度Tfb为熔点。

[0055] 晶点:代表热塑性聚氨酯产品中凝胶点的多少,数量越多代表凝胶点越多,产品性能越差,采用偏光显微镜在长为100mm,宽度为100mm,厚度为100μm的薄膜中观察到的直径不小于80μm的细粒子数目。

[0056] 粉尘点:代表热塑性聚氨酯产品中凝胶点的多少,数模越多凝胶点越多,产品性能越差,采用偏光显微镜在长为100mm,宽度为100mm,厚度为2mm的薄膜这种观察到的直径不小于100μm的细粒子数目。

[0057] NCO含量:代表热塑性聚氨酯的反应程度,数值越大,反应程度越低,越不完全。

[0058] 注塑型TPU产品性能检测结果如表1所示:

[0059] 表1注塑型TPU的物理性能

[0060]

产品	产量 kg/h	粒子 YI	拉伸强度 MPa	断裂伸长率 %	撕裂强度 kgF/cm	粉尘点 个	NCO 含量 %
		分光仪	GB/T1040.1	GB/T1040.1	GB/T 529	显微镜	HG/T2409
75A	700	1.0-3.0	23±5	850±100	85±10	5-10	0.05-0.20
95A	850	0.0-2.0	35±5	650±100	150±10	3-8	0.05-0.20
60D	700	0.5-2.5	45±5	500±100	210±10	2-7	0.05-0.20
单阶 95A	350	0.0-2.0	35±5	650±100	150±10	15-20	2.00-5.00
双阶 95A	400	0.0-2.0	35±5	650±100	150±10	13-17	0.50-2.50

[0061] 说明：表1中75A代表邵氏硬度为75+/-2A的TPU，95A代表邵氏硬度为95+/-2A的TPU，60D代表邵氏硬度为60+/-2D的TPU，为均采用本发明的制备制备获得；单阶95A代表现有技术采用单阶螺杆挤出机生产制备的邵氏硬度为95+/-2A的TPU；双阶95A代表现有技术采用双阶螺杆挤出机生产制备的邵氏硬度为95+/-2A的TPU。后续表2～表4中的相近字符代表的意义依次类推。

[0062] 实施例二

[0063] 一种挤出型TPU的制备，其生产工艺如下：

[0064] a、根据产品配方获取各原料组分，所述原料组分包括大分子二元醇、小分子扩链剂、异氰酸酯、及助剂；所述助剂包括抗氧剂、润滑剂、催化剂、抗水解剂，抗静电剂，颜料，消光剂，防粘连剂，抗菌剂，阻燃剂；

[0065] b、采用三阶螺杆挤出机进行挤出反应工艺：

[0066] b1、将大分子多元醇与部分异氰酸酯制备成预聚物，预聚体的制备按现有技术进行，如：控制反应釜的温度在60～90℃之间，优选70～80℃，在氮气气氛下，将一定量异氰酸酯加入到反应釜中，待其融化后，按-NCO和-OH物质的量之比为1.5:1至2:1，将多元醇一次或连续地滴加到反应釜中进行反应，通过表征反应体系中-NCO的浓度来控制反应程度，直至反应完成就得到了多元醇和异氰酸酯制备的预聚体。制备预聚体使用的异氰酸酯用量按配方确定，即异氰酸酯和大分子多元醇存在总的比例，而制备预聚体的异氰酸酯和大分子多元醇又存在用量比例，根据待制备的TPU配方而定。将助剂中熔点低于100℃的抗氧剂、熔点低于100℃的润滑剂加入到预聚物中，将预聚物混合体系预热至160±20℃；将小分子扩链剂预热至60±10℃；将剩余的异氰酸酯预热至80±20℃；然后使用灌注机将预热后的预聚物混合体系、小分子扩链剂、异氰酸酯分别经由灌注机注入到包含5段的第一阶螺杆挤出机内；在设定温度150～200℃、设定转速250～350rpm条件下进行挤出反应，将挤出物注入至第二阶螺杆挤出机；

[0067] b2、将助剂中的其它抗氧化剂、润滑剂，以及催化剂经注料口加入到包含8段的第二阶螺杆挤出机内，与第一阶螺杆挤出机的挤出物在设定温度150～200℃、设定转速160～210rpm条件下进行挤出反应，将挤出物注入至第三阶螺杆挤出机；

[0068] b3、将原料组分中的其它助剂经注料口加入到包含10段的第三阶螺杆挤出机内，与第二阶螺杆挤出机的挤出物在设定温度150～220℃、设定转速100～150rpm条件下完成挤出反应，得到的挤出物即为挤出型TPU。

[0069] 对获得的挤出型TPU产品进行性能检测,涉及的性能涵义及检测方法同上,检测结果如表2所示:

[0070] 表2挤出型TPU的物理性能

[0071]

产品	产量 kg/h	粒子 YI	MI	拉伸强度 MPa	断裂伸长率 %	撕裂强度 kgf/cm	晶点 个	NCO 含量 %
		分光仪	GBT 3682	GB/T1040.1	GB/T1040.1	GB/T 529	显微镜	HG/T2409
85 A	800	1.0-3.0	5-10 (210℃ *8.7kg)	35±5	700±100	100±10	0-4	0.05-0.20
90 A	800	0.0-2.0	5-10 (210℃ *8.7kg)	40±5	600±100	170±10	0-3	0.05-0.20
98 A	900	0.5-2.5	10-15 (220℃ *8.7kg)	38±5	550±100	170±10	0-3	0.05-0.20
单阶 90A	300	3.0-5.0	20-50 (210℃ *8.7kg)	40±5	600±100	170±10	8-15	1.00-3.00
双阶 90A	400	2.0-4.0	10-30 (210℃ *8.7kg)	40±5	600±100	170±10	3-8	0.30-1.50

[0072] 表2中MI代表TPU的熔体粘度,其数值越小,粘度越大。

[0073] 实施例三

[0074] 一种流延型TPU的制备,其生产工艺如下:

[0075] a、根据产品配方获取各原料组分,所述原料组分包括大分子多元醇、小分子扩链剂、异氰酸酯、及助剂;所述助剂包括抗氧剂、润滑剂、催化剂、抗水解剂,抗静电剂,颜料,消光剂,防粘连剂,抗菌剂,阻燃剂;

[0076] b、采用三阶螺杆挤出机进行挤出反应工艺:

[0077] b1、按待制备的TPU配方需求,将大分子多元醇与助剂中熔点低于100℃的抗氧剂、熔点低于100℃的润滑剂,以及小分子扩链剂预混合,将大分子多元醇混合体系预热至180±20℃;将异氰酸酯预热至80±20℃;然后将预热后的预热后的大分子多元醇混合体系、异氰酸酯分别经由灌注机注入到包含5段的第一阶螺杆挤出机内;在设定温度160~240℃、设定转速350~450rpm条件下进行挤出反应,将挤出物注入至第二阶螺杆挤出机;

[0078] b2、将助剂中的其它抗氧化剂、润滑剂,以及催化剂经注料口加入到包含10段的第二阶螺杆挤出机内,与第一阶螺杆挤出机的挤出物在设定温度160~200℃、设定转速150~200rpm条件下进行挤出反应,将挤出物注入至第三阶螺杆挤出机;

[0079] b3、将原料组分中的其它助剂经注料口加入到包含6段的第三阶螺杆挤出机内,与第二阶螺杆挤出机的挤出物在设定温度150~220℃、设定转速100~150rpm条件下完成挤出反应,得到的挤出物即为挤出型TPU。

[0080] 对获得的流延型TPU产品进行性能检测,涉及的性能涵义及检测方法同上,检测结

果如表3所示:

[0081] 表3流延型TPU的物理性能

[0082]

产品	产量 kg/h	粒子 YI	拉伸强度 MPa	断裂伸长率 %	撕裂强度 kgF/cm	晶点 个	NCO 含量 %
		分光仪	GB/T1040.1	GB/T1040.1	GB/T 529	显微镜	HG/T2409
85A	700	1.0-3.0	20±5	750±100	85±10	0-4	0.05-0.20
90A	800	0.0-2.0	20±5	650±100	110±10	0-3	0.05-0.20
95A	800	0.5-2.5	30±5	500±100	130±10	0-3	0.05-0.20
单阶 85A	250	3.0-5.0	20±5	750±100	85±10	8-15	1.00-3.00

[0083]

双阶 85A	350	2.0-4.0	20±5	750±100	85±10	3-8	0.30-1.50
--------	-----	---------	------	---------	-------	-----	-----------

[0084] 实施例四

[0085] 一种吹塑型TPU的制备,其生产工艺如下:

[0086] a、根据产品配方获取各原料组分,所述原料组分包括大分子多元醇、小分子扩链剂、异氰酸酯、及助剂;所述助剂包括抗氧化剂、润滑剂、催化剂、抗水解剂,抗静电剂,颜料,消光剂,防粘连剂,抗菌剂,阻燃剂;

[0087] b、采用三阶螺杆挤出机进行挤出反应工艺:

[0088] b1、将大分子多元醇与助剂中熔点低于100℃的抗氧化剂、润滑剂预混合,将混合体系预热至180±20℃;将小分子扩链剂预热至60±10℃;将异氰酸酯预热至80±20℃;然后将预热后的大分子多元醇混合体系、小分子扩链剂、异氰酸酯分别经由灌注机注入到包含5段的第一阶螺杆挤出机内;在设定温度160~200℃、设定转速350~450rpm条件下进行挤出反应,将挤出物注入至第二阶螺杆挤出机;

[0089] b2、将助剂中的其它抗氧化剂、润滑剂,以及催化剂经注料口加入到包含8段的第二阶螺杆挤出机内,与第一阶螺杆挤出机的挤出物在设定温度160~180℃、设定转速150~200rpm条件下进行挤出反应,将挤出物注入至第三阶螺杆挤出机;

[0090] b3、将原料组分中的其它助剂经注料口加入到包含10段的第三阶螺杆挤出机内,与第二阶螺杆挤出机的挤出物在设定温度150~220℃、设定转速100~150rpm条件下完成挤出反应,得到的挤出物即为吹塑型TPU。

[0091] 对获得的吹塑型TPU产品进行性能检测,涉及的性能涵义及检测方法如下,检测结果如表4所示:

[0092] 表4吹塑型TPU的物理性能

[0093]

产品	产量 kg/h	粒子 YI	MI g/10 min	拉伸强度 MPa	断裂伸长率 %	撕裂强度 kgF/cm	晶点 个	NCO 含量 %
		分光仪	GBT 3682	GB/T1040.1	GB/T1040.1	GB/T 529	显微镜	HG/T2409

[0094]

85A	750	1.0-3.0	5-10 (200℃ *8.7kg)	38±5	650±100	110±10	0-3	0.05-0.20
90A	900	1.0-3.0	5-10 (210℃ *8.7kg)	43±5	650±100	120±10	0-3	0.05-0.20
95A	700	1.5-3.5	10-15 (220℃ *8.7kg)	43±5	500±100	140±20	0-3	0.05-0.20
单阶 90A	250	3.0-5.0	20-50 (210℃ *8.7kg)	43±5	650±100	120±10	5-10	1.00-3.00
双阶 90A	400	2.0-4.0	10-30 (210℃ *8.7kg)	43±5	650±100	120±10	3-8	0.30-1.50

[0095] 由表1～表4的数据可见,相比使用单阶螺杆挤出机,使用双阶螺杆挤出机能够强化聚氨酯的反应,使晶点个数和NCO含量都有减少,晶点的控制通常是通过提高螺杆的转速实现,但提高螺杆转速之后会降低熔体的粘度,无法做出高粘度的产品来,因此不能强化最终的反应程度。本发明的三阶螺杆挤出反应工艺,通过限定各原料组分的预处理及注入方式,能够显著减少晶点个数和NCO含量,避免凝胶点的产生;同时通过调整螺杆的转速,即提高前两阶螺杆的转速,降低第三阶螺杆的转速,来制备出兼具无晶点和高粘度的TPU产品,而且还能够加快反应进程,减少后期熟化期,提高产量。

[0096] 综上所述,本发明公开的热塑性聚氨酯的生产工艺,利用三阶螺杆挤出机的挤出反应工艺,通过控制各原料组分的预处理及注入方式、各阶螺杆挤出机的反应条件,有效控制、强化了合成反应,使制备的热塑性聚氨酯既兼顾高粘度、极少的凝胶点、较低的YI值,又可以提高反应程度,减少后期熟化期,提高产量。本发明的生产装置借助三个螺杆挤出机按特定排布串联形成的三阶螺杆挤出机,能够有效调节反应速率和反应程度,避免凝胶点的产生,防止物料颜色变黄,最终实现对产品性能的控制,得到具备理想性能的热塑性聚氨酯。

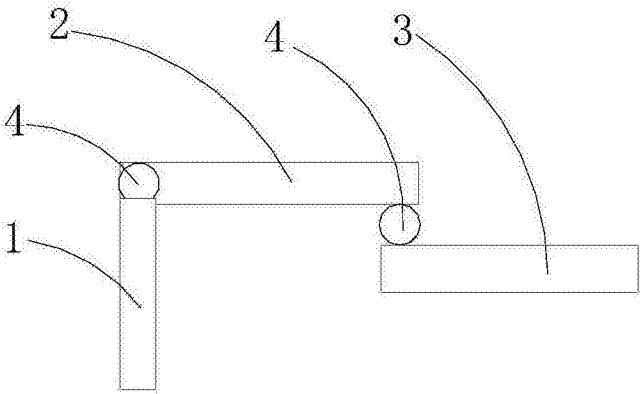


图1

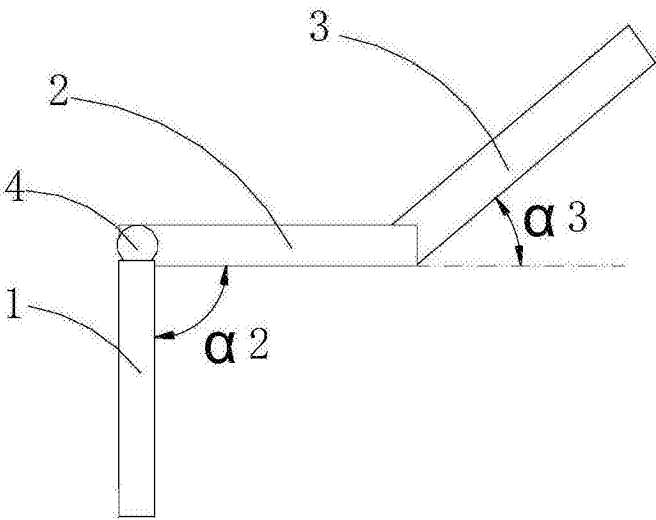


图2

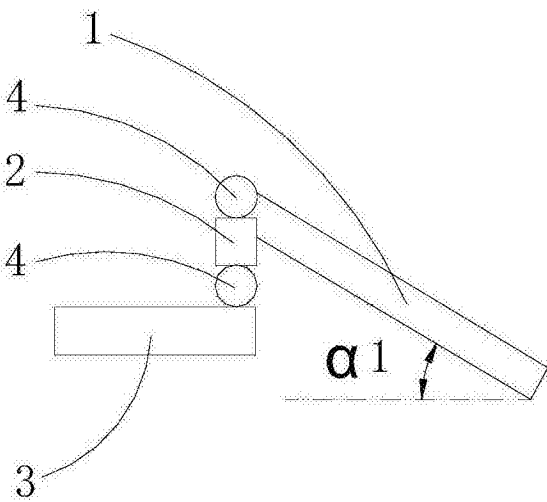


图3